

18 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 48 497 A 1**

51 Int. Cl. 7:  
**C 08 F 212/08**  
C 08 F 236/06  
C 08 F 2/38

21 Aktenzeichen: 101 48 497.6  
22 Anmeldetag: 1. 10. 2001  
43 Offenlegungstag: 17. 4. 2003

DE 101 48 497 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
  
74 Vertreter:  
Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), 81679  
München

72 Erfinder:  
Manders, Lambertus, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;  
Wirth, Thomas, Dr., 67251 Freinsheim, DE;  
Gaschler, Wolfgang, Dr., 69126 Heidelberg, DE;  
Kröner, Hubertus, Dr., 67435 Neustadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung wässriger Styrol-Butadien-Polymerdispersionen-I

57 Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Styrol-Butadien-Polymerdispersion durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomermischung M, enthaltend 40 bis 80 Gew.-% Styrol als Monomer M1, 20 bis 60 Gew.-% Butadien als Monomer M2 und 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Monomere, von Styrol und Butadien verschiedene ethylenisch ungesättigte Comonomere M3, nach einem Monomerzulaufverfahren in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Monomere, wenigstens eines Kohlenwasserstoffs KW ausgewählt unter Verbindungen mit 6 bis 20 C-Atomen, die bei Abstraktion eines Wasserstoffatoms ein Pentadienyl- oder ein 1-Phenylallyl-Radikal bilden, und dem  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer, dadurch gekennzeichnet, dass man die zu polymerisierenden Monomere innerhalb von 3 h der Polymerisationsreaktion zuführt.

DE 101 48 497 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Styrol-Butadien-Polymerdispersion durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation einer Styrol- und Butadien enthaltenden Monomermischung nach einem Monomerzulaufverfahren.

[0002] Wässrige Styrol-Butadien-Copolymerdispersionen finden in vielfältiger Weise Verwendung, insbesondere als Bindemittel in Beschichtungszusammensetzungen wie Dispersionsfarben und Papierstreichfarben, in Barrierebeschichtungen, als Rückenbeschichtung für Teppichböden, als Klebstoff in Teppichklebern, in Bauklebern, zur Modifizierung von Mörtel, Zement und Asphalt, zur Verfestigung von Vliesstoffen, in Dichtmassen, in Formschaumteilen und als Bindemittel für die Lederzurichtung.

[0003] Die Herstellung dieser Dispersionen erfolgt in der Regel durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation von Styrol und Butadien enthaltenden Monomermischungen. Bei diesen Verfahren werden häufig Kettenübertragungsmittel verwendet, um eine zu starke Vernetzung der Polymere, die sich nachteilig auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Dispersion auswirken kann, zu vermeiden. Derartige Substanzen regeln das Molekulargewicht der sich bildenden Polymerketten und werden daher auch als Regler bezeichnet.

[0004] Im Stand der Technik werden unterschiedlichste Substanzen als Regler vorgeschlagen. Von kommerzieller Bedeutung sind hierbei Verbindungen mit Thiolgruppen, insbesondere Alkylmercaptane wie n- und tert.-Dodecylmercaptan (siehe z. B. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM, Synthetic Rubber 2.1.2). Diese Substanzen sind jedoch in verschiedener Hinsicht von Nachteil, beispielsweise sind sie aufgrund ihres unangenehmen Geruchs sowohl vor als auch während der Polymerisation schlecht zu handhaben. Nachteilig ist auch ihre Auswirkung auf den Eigengeruch der Dispersionen. Dieser lässt sich auch durch aufwendige Desodorierungsmaßnahmen nicht vollständig unterdrücken.

[0005] Verschiedentlich wurden im Stand der Technik andere Regler für die Emulsionscopolymerisation von Styrol mit Butadien vorgeschlagen. So werden in der DE 195 12 999 schwefelhaltige Regler in Kombination mit Kohlenwasserstoffen wie  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer und Terpinolen als Regler verwendet.

[0006] Aus der EP-A 407 059 ist ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Styrol und Butadien enthaltenden Monomermischungen bekannt, bei dem Mischungen aus Terpinolen in Kombination mit weiteren Kettenübertragungsmitteln eingesetzt werden.

[0007] Es wurde nun gefunden, dass Terpinolen und andere Kohlenwasserstoffe, die unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms als Kettenübertragungsmittel ein Pentadienyl-Radikal oder ein 1-Phenylallylradikal bilden, sowie das  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer alleine als Regler eingesetzt werden können. Die erhaltenen Dispersionen enthalten jedoch große Mengen an schwerflüchtigen, teilweise nicht polymerisierbaren organischen Verbindungen. Der Gehalt an flüchtigen Kohlenwasserstoffen in den erhaltenen Dispersionen liegt selbst nach einer chemischen Desodorierung der Dispersion in der Regel oberhalb 3000 ppm und häufig auch oberhalb 10000 ppm. Unter chemischer Desodorierung versteht der Fachmann eine durch Radikale ausgelöste Nachpolymerisation unter forcierten Polymerisationsbedingungen (siehe z. B. DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518, DE-A 44 35 422 und dort zitierte Literatur).

[0008] Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe resultieren im wesentlichen aus dem Kohlenwasserstoff-Regler und niedermolekularen, nicht polymerisierbaren Reaktionsprodukten des Styrols und des Butadiens wie Ethylbenzol, 4-Vinylcyclohexen, 4-Phenylcyclohexen sowie nicht polymerisierten Monomeren, insbesondere Styrol (sog. Restmonomergehalt) und nicht polymerisierbare Verunreinigungen in den Einsatzstoffen. Hohe Restmonomergehalte treten insbesondere dann auf, wenn der Gehalt an Styrol in der zu polymerisierenden Monomermischung 40 Gew.-% und mehr beträgt und werden umso gravierender bei Styrolgehalten ab 45 Gew.-%, insbesondere ab 50 Gew.-% und besonders ab 55 Gew.-%. Zwar können hohe Gehalte an flüchtigen Bestandteilen durch anschließende, physikalische Desodorierung teilweise entfernt werden, jedoch steigt der Aufwand, nicht zuletzt der Zeitaufwand, und damit die Kosten mit zunehmendem Restmonomergehalt. Insbesondere die als Regler eingesetzten Kohlenwasserstoffe sind jedoch mit üblichen Methoden nicht mehr entfernbar. Da sich zudem die physikalische Desodorierung nachteilig auf die Qualität der Dispersion auswirken kann, ist ein geringer Gehalt an flüchtigen, organischen Verunreinigungen vor Desodorierung auch unter Qualitätsaspekten wünschenswert.

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung wässriger Styrol-Butadien-Polymerdispersionen in Gegenwart der oben erwähnten Kohlenwasserstoffe als Regler bereitzustellen, bei dem geringere Mengen an flüchtigen Bestandteilen entstehen.

[0010] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe dadurch gelöst wird, dass man die Polymerisation nach einem Monomerzulaufverfahren durchführt, bei dem man die zu polymerisierenden Monomere innerhalb von 3 h der Polymerisationsreaktion zuführt.

[0011] Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Styrol-Butadien-Polymerdispersion durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomermischung M, enthaltend

- 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 79 Gew.-%, insbesondere 55 bis 79 Gew.-% Styrol als Monomer M1,
- 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 49 Gew.-%, insbesondere 20 bis 44 Gew.-% Butadien als Monomer M2
- und
- 0 bis 40 Gew.-%, z. B. 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 1 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Monomere, von Styrol und Butadien verschiedene ethylenisch ungesättigte Comonomere M3,

nach einem Monomerzulaufverfahren in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Monomere, wenigstens eines Kohlenwasserstoffs KW mit 6 bis 20 C-Atomen, typischerweise mit 10 bis 18 C-Atomen, ausgewählt unter Kohlenwasserstoffen, die bei Abstraktion eines Wasserstoffatoms ein Pentadienyl- oder ein 1-Phenylallyl-Radikal bilden, und  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer, dadurch gekennzeichnet, dass man die zu polymerisierenden Monomere innerhalb von 3 h der Polymerisationsreaktion zuführt.

[0012] Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt nach einem Monomerzulaufverfahren. Hierunter versteht man, dass die Hauptmenge, üblicherweise wenigstens 70%, vorzugsweise wenigstens 80% und insbesondere wenigstens 90% oder die Gesamtmenge der insgesamt zu polymerisierenden Monomere der Polymerisationsreaktion unter Polymerisationsbedingungen zugeführt werden. Unter dem Begriff Polymerisationsbedingungen versteht der Fachmann, dass der Polymerisationsreaktor eine zur Initiierung der Polymerisationsreaktion ausreichende Menge an Initiator enthält und der Reaktorinhalt eine Temperatur aufweist, bei welcher der Initiator eine zur Initiierung der Polymerisation ausreichende Zerfallsgeschwindigkeit aufweist. Die Zusammenhänge zwischen Temperatur und Zerfallsgeschwindigkeit sind dem Fachmann für die gängigen Polymerisationsinitiatoren hinreichend bekannt oder können in Routineexperimenten ermittelt werden. 5

[0013] Als Polymerisationsinitiatoren kommen grundsätzlich alle jene Verbindungen in Betracht, die bekanntermaßen zu Initiierung einer radikalischen Polymerisation, insbesondere von Butadien und Styrol, geeignet sind. Bevorzugt sind solche Initiatoren, die eine Peroxidgruppe aufweisen wie anorganische und organische Peroxide und Hydroperoxide. Besonders bevorzugt sind Wasserstoffperoxid und die Salze der Peroxodischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat. Geeignet sind auch organische Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid und Cumolhydroperoxid. Teilweise hat es sich bewährt, die vorgenannten Peroxide zusammen mit einem Reduktionsmittel und/oder einer Metallverbindung, die ihre Wertigkeitsstufe ändern kann, einzusetzen. Geeignete Reduktionsmittel sind Ascorbinsäure, Hydroxymethylsulfinsäure, das Bisulfidaddukt von Aceton, Natriumsulfit oder -hydrogensulfit. Beispiele für geeignete Metallverbindungen sind die Salze und wasserlöslichen Komplexe des Eisens, Vanadiums oder des Kupfers. Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Peroxodisulfate wie Natriumperoxodisulfat als Polymerisationsinitiatoren eingesetzt. Bevorzugte Initiatoren sind wasserlöslich. 10

[0014] Üblicherweise wird der Radikalstarter (Polymerisationsinitiator) in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt. Die Zugabe der Radikalstarters erfolgt in der Regel nach Maßgabe seines Verbrauchs. Üblicherweise wird man daher wenigstens einen Teil oder die Gesamtmenge, vorzugsweise wenigstens 50%, insbesondere wenigstens 80% des Initiators im Verlauf der Polymerisationsreaktion, vorzugsweise parallel zur Monomerzugabe der Polymerisationsreaktion zuführen. Insbesondere legt man 2 bis 25% und besonders bevorzugt 5 bis 20% des Initiators im Reaktionsgefäß vor, erwärmt auf die gewünschte Polymerisationstemperatur und führt die verbleibende Initiatormenge parallel zur Monomerzugabe mit konstanter oder veränderlicher, z. B. steigender oder fallender Zulaufrate oder nach Maßgabe ihres Verbrauchs der Polymerisationsreaktion zu. 15

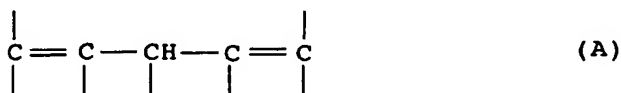
[0015] Der Initiator kann sowohl als solcher oder als Dispersion oder Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind grundsätzlich alle üblichen Lösungsmittel, die den Initiator zu lösen vermögen. Bevorzugt sind Wasser und mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole oder deren Mischungen mit Wasser. Insbesondere setzt man den Initiator als wässrige Lösung ein. Vorzugsweise erfolgt die Beendigung der Initiatorzugabe mit Beendigung der Monomerzugabe oder spätestens 1 h, insbesondere spätestens 0,5 h nach Beendigung der Monomerzugabe. 20

[0016] Die Polymerisationstemperatur hängt naturgemäß von der Zerfallscharakteristik des Polymerisationsinitiators ab und beträgt vorzugsweise wenigstens 600°C, insbesondere wenigstens 70°C, besonders bevorzugt wenigstens 80°C und ganz besonders bevorzugt wenigstens 90°C. Üblicherweise wird man eine Polymerisationstemperatur von 120°C und vorzugsweise 110°C nicht überschreiten, um aufwendige Druckapparaturen zu vermeiden. Jedoch können bei geeigneter Wahl des Reaktionsgefäßes auch Temperaturen darüber angewendet werden. Bei der sogenannten Kaltfahrweise, d. h. bei Einsatz von Redoxinitiatorsystemen, ist es möglich auch bei geringeren Temperaturen zu polymerisieren, beispielsweise ab 10°C. 25

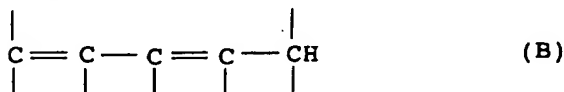
[0017] Erfindungsgemäß erfolgt das Verfahren in Gegenwart von der oben definierten Kohlenwasserstoffe KW als Polymerisationsregler. Jedoch können auch geringe Mengen anderer Verbindungen, die bekanntermaßen als Polymerisationsregler wirken, toleriert werden. Hierzu zählen beispielsweise die oben erwähnten Verbindungen mit Thiolgruppe, z. B. Alkylmerkaptane, sowie die in den EP-A 407 059 und DE-A 195 12 999 genannten Verbindungen. Ihr Anteil wird in der Regel weniger als 0,1 Gew.-% der zu polymerisierenden Monomere betragen und vorzugsweise einen Anteil von 50 Gewichtsteilen, vorzugsweise 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile eingesetzten Kohlenwasserstoff KW nicht überschreiten. 30

[0018] Geeignete Kohlenwasserstoffe KW sind neben dem  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer alle jene Verbindungen, die bei Abstraktion eines Wasserstoffatoms ein Pentadienyl- oder ein 1-Phenylallyl-Radikal ausbilden. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, die 35

- entweder eine 1,4-Pentadienstruktur mit einem oder zwei Wasserstoffatomen am C3-Atom (Struktur A):



- oder eine 1,3-Pentadienstruktur mit einem oder zwei Wasserstoffatomen am C5-Atom (Struktur B) aufweisen, 40



wobei eine der Doppelbindungen auch Bestandteil eines Phenylringes sein kann. In den Strukturen A und B deuten die senkrechten Striche offene Valenzen an, ohne jedoch eine Aussage über die Stereochemie der Doppelbindungen zu treffen. Die offenen Valenzen können mit Wasserstoff, einer Alkylgruppe oder einer Phenylgruppe abgesättigt sein oder es können je 2 offene Valenzen einen 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclen bilden. Valenzen an zwei über eine Doppelbindung 45

miteinander verbunden C-Atomen können zusammen mit den C-Atomen der Doppelbindung für einen Phenylring stehen.

[0019] Beispiele für Verbindungen mit der Struktur A sind 1,4-Dihydrobenzol,  $\gamma$ -Terpinen, Terpinolen und Norbornadien sowie weiterhin  $\alpha$ -Ionon. Beispiele für Kohlenwasserstoffe mit Struktur B sind 1,3-Cyclohexadien,  $\alpha$ -Terpinen und  $\alpha$ -Phellandren. Der Begriff Kohlenwasserstoff KW umfasst auch Kohlenwasserstoffketone und Kohlenwasserstoffalkohole, die unter Wasserabspaltung eine Struktur A oder B ausbilden. Bevorzugte Kohlenwasserstoffregler sind  $\gamma$ -Terpinen, Terpinolen und  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer, insbesondere Terpinolen.

[0020] Die Zugabe des Kohlenwasserstoffs KW kann zusammen mit den Monomeren oder getrennt davon erfolgen. In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Gesamtmenge oder nahezu die Gesamtmenge des Kohlenwasserstoffs KW im Verlauf der Polymerisation zugeführt. In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens legt man einen Teil oder die Gesamtmenge des Kohlenwasserstoffs KW, vorzugsweise wenigstens 30%, insbesondere wenigstens 50% und besonders bevorzugt wenigstens 80% des Kohlenwasserstoffs KW im Reaktionsgefäß vor. Durch diese Maßnahme lässt sich der unerwünschte Restmonomergehalt weiter absenken, ohne dass die übrigen Eigenschaften des Produkts nachteilig beeinflusst werden.

[0021] Außerdem hat es sich für die Verringerung flüchtiger Komponenten als vorteilhaft erwiesen, wenn man gegen Ende der Monomerzugabe, wenn wenigstens 70% der zu polymerisierenden Monomere der Polymerisationsreaktion bereits zugeführt worden sind, die Konzentration des Butadiens im Monomerzulauf zumindest zeitweise um wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise um wenigstens 15 Gew.-%, z. B. um 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere um 15 bis 30 Gew.-% anhebt.

[0022] Konzentrationsangaben in Monomerzulaufen beziehen sich hier und im Folgenden, sofern nichts anderes angegeben wird, auf die aktuelle Konzentration einer Komponente im Zulauf zum Zeitpunkt ihrer Zugabe. Angaben zu Monomerkonzentrationen in Gew.-% beziehen sich dabei auf die Gesamtmenge der zum fraglichen Zeitpunkt, bzw. im fraglichen Zeitintervall zugeführten Monomere. Demgegenüber beziehen sich Bruttoangaben auf die Gesamtmenge einer Komponente, die über die gesamte Dauer eines Zulaufs zugegeben wird. Sofern nichts anderes angegeben wird, ist unter dem Monomerzulauf die Summe aller Monomerzulaufe zu verstehen.

[0023] In der Regel beträgt das Zeitintervall, in welchem der Monomerzulauf eine erhöhte Butadienkonzentration aufweist, wenigstens 1% und insbesondere wenigstens 2% der Gesamtdauer des Monomerzulaufs und wird vorzugsweise eine Dauer von 20%, insbesondere von 10% nicht überschreiten und z. B. 1 bis 20%, insbesondere 2 bis 10% der Gesamtdauer des Monomerzulaufs betragen.

[0024] Vorzugsweise hebt man die Konzentration des Butadiens im Monomerzulauf auf wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere auf wenigstens 55 Gew.-% an. Dementsprechend beträgt die Styrolkonzentration während dieses Zeitraums vorzugsweise nicht mehr als 50 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 45 Gew.-%.

[0025] Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Zulaufzusammensetzung, wenn wenigstens 75% und insbesondere wenigstens 80% und vorzugsweise bevor 99%, insbesondere bevor 95% und besonders bevorzugt bevor 90% der zu polymerisierenden Monomere der Polymerisationsreaktion zugeführt worden sind.

[0026] Die Änderung der Zusammensetzung im Monomerzulauf kann kontinuierlich oder stufenweise in einem oder in mehreren, z. B. in 2, 3, 4, 5 oder 6 Schritten auf einen Endwert erfolgen oder innerhalb eines begrenzten Zeitintervalls, das vor Beendigung der Monomerzugabe endet.

[0027] Die Änderung der Zusammensetzung des Monomerzulaufs kann in unterschiedlicher Weise gesteuert werden. Beispielsweise kann man Butadien und Styrol über getrennte Monomerzulaufe der Polymerisationsreaktion zuführen. Oder man führt eine Teilmenge einer Monomersorte, z. B. eine Teilmenge Butadien, über einen von der Restmenge der Monomere getrennten Zulauf der Polymerisationsreaktion zu. Eine Änderung der relativen Zulaufanteile der Monomerzulaufe bewirkt dann in einfacher Weise eine Änderung der Bruttozusammensetzung des Monomerzulaufs. Selbstverständlich kann man die Monomere M1 und M2 und gegebenenfalls M3 auch über einen gemeinsamen Zulauf der Polymerisationsreaktion zuführen und die aktuelle Zusammensetzung des Zulaufs über geeignete Mischvorrichtungen, die ein kontinuierliches Mischen von Fluidströmen ermöglichen, voreinstellen. Geeignet sind dabei insbesondere statische Mischer.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform A verringert man gegen Ende der Monomerzugabe die Zufuhr des Styrol-haltigen Monomerzulaufs bei konstanter Rate der Butadienzufuhr, und zwar vorzugsweise derart, dass der Anteil des Styrols im Monomerzulauf zum Zeitpunkt der Beendigung der Monomerzugabe weniger als 40 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-% und speziell 0 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise erfolgt die Änderung, wenn 80%, insbesondere wenn 90 bis 99,5% und besonders bevorzugt wenn 95 bis 99% der Monomere zugeführt worden sind. In besonders einfacher Weise gelingt dies durch Beendigung der Styrolzufuhr bevor die Butadienzufuhr beendet ist, insbesondere wenn 90 bis 99,5 Gew.-% und besonders bevorzugt wenn 95 bis 99 Gew.-% des insgesamt zu polymerisierenden Butadiens zugeführt worden sind.

[0029] Umgekehrt kann man bei konstanter Rate der Styrolzugabe gegen Ende der Monomerzugabe die Rate der Butadienzufuhr auf einen Endwert oder zumindest in einem begrenzten Zeitintervall erhöhen (Ausführungsform B). Auch kann man beide Maßnahmen miteinander kombinieren. Hinsichtlich der Dauer der Phase erhöhter Butadienzufuhr gilt das oben Gesagte.

[0030] Besonders bevorzugt ist als Sonderform der Ausführungsform B eine Ausführungsform B', bei der man eine Monomermischung, umfassend Styrol und Butadien und gegebenenfalls Monomere M3 in näherungsweise konstanter Monomerzusammensetzung, der Polymerisationsreaktion als Monomerzulauf Mz1 zuführt, wobei der Anteil des Butadiens in der Bruttozusammensetzung von Mz1 um 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtbutadienmenge in der zu polymerisierenden Monomerzusammensetzung verringert ist. Wenn wenigstens 70%, vorzugsweise wenn 75 bis 99% und insbesondere wenn 80 bis 95% des Monomerzulaufs Mz1 der Polymerisationsreaktion zugeführt worden sind gibt man dann 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 5 Gew.-% Butadien, bezogen auf die Gesamtmenge des insgesamt zu polymerisierenden Butadiens, als Zulauf Mz2 parallel mit der Restmenge des Monomerzulaufs Mz1 zur Polymerisationsreaktion. Zulauf Mz2 wird vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% von Butadien

verschiedene Monomere M2 und/oder M3 enthalten. Insbesondere enthält Zulauf Mz2 Butadien als alleiniges Monomer. Die Zugabe von Mz2 kann beginnend bei dem obengenannten Zeitpunkt bis zum Ende der Polymerisationsreaktion oder innerhalb eines kurzen Intervalls erfolgen. Die Gesamtdauer von Zulauf Mz2 beträgt vorzugsweise 1 bis 20% und insbesondere 2 bis 10% der Gesamtdauer von Mz1. Die Zuläufe Mz1 und Mz2 sind dabei als Stoffströme zu verstehen. Mz1 und Mz2 können sowohl über getrennte Einlässe in den Polymerisationsreaktor geführt werden. Ebenfalls ist es möglich, die den Stoffströmen Mz1 und Mz2 entsprechenden Monomermengen unter Verwendung geeigneter Mischvorrichtungen mittels einer gemeinsamen Zuleitung in den Reaktor zu führen.

[0031] Die Zugabe der Monomere kann sowohl in Form einer Mischung der Monomere als solche, als auch in Form einer wässrigen Emulsion der Monomere M1 bis M3 erfolgen, wobei letztere Vorgehensweise in der Regel bevorzugt wird. In der Ausführungsform B' wird man häufig den Butadien-reichen Zulauf Mz2 als reines Monomer bzw. Monomermischung und den Zulauf Mz1 als wässrige Emulsion der Polymerisationsreaktion zuführen.

[0032] Sofern man die Monomere der Polymerisationsreaktion als wässrige Emulsion zuführt, beträgt der Monomeranteil üblicherweise 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 80 Gew.-% des Gesamtgewichts der Emulsion. Daneben enthält die Monomeremulsion in der Regel wenigstens einen Teil, vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-%, insbesondere wenigstens 80 Gew.-% oder die Gesamtmenge der für eine Emulsionspolymerisation üblicherweise benötigten oberflächenaktiven Verbindungen.

[0033] Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man während der Polymerisation das Reaktionsgemisch einer intensiven Durchmischung unterwirft. Eine intensive Durchmischung kann man beispielsweise durch Einsatz von speziellen Rührern in Verbindung mit hohen Rührgeschwindigkeiten, durch Kombination von Rührern mit Statoren oder durch rasches Umwälzen, z. B. Umpumpen, der Reaktionsmischung über einen Bypass erreichen, wobei der Bypass seinerseits mit Vorrichtungen zur Erzeugung von Scherkräften, z. B. festen Einbauten wie Scher- oder Lochblechen, ausgestattet sein kann. Unter speziellen Rührern werden solche Rührer verstanden, die neben einer tangentialen Strömungskomponente auch ein axiales Strömungsfeld erzeugen. Derartige Rührer sind z. B. in der DE-A 197 11 022 beschrieben. Bevorzugt sind insbesondere Mehrstufenrührer. Beispiele für spezielle Rührer zur Erzeugung tangentialer und axialer Strömungskomponenten sind Kreuzbalkenrührer, MIG®- und INTERMIG®-Rührer (Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührer und Interferenz-Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührer der Fa. EKATO), Axialflussturbinenrührer, wobei die vorgenannten Rührer einstufig oder mehrstufig aufgebaut und mit konventionellen Rührern kombiniert sein können, weiterhin Wendelrührer, vorzugsweise in wandgängiger Ausführung, Koaxialrührer, die einen ankerförmigen wandgängigen Rührer und einen ein oder mehrstufigen, schnelllaufenden Zentralrührer aufweisen, sowie Mehrfachblattrührer. Geeignet sind weiterhin die in der DE-C1 44 21 949, JP-A 292002, WO 93/22350 beschriebenen Rührertypen.

[0034] Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das erfindungsgemäße Verfahren in einer Weise durchzuführen, dass die Teilchendichte der Polymerisateilchen in der fertigen Dispersion einen Wert von etwa  $5 \times 10^{16}$  Teilchen pro kg Dispersion nicht unterschreitet und insbesondere im Bereich von  $10^{17}$  bis  $3 \times 10^{19}$  Teilchen/kg Dispersion liegt. Die Teilchendichte hängt naturgemäß von dem mittleren Teilchendurchmesser der Polymerisateilchen in der Dispersion ab. Bevorzugt wird der mittlere Teilchendurchmesser der Polymerisateilchen unterhalb 300 nm und vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 nm liegen. Der mittlere Teilchendurchmesser ist wie üblich definiert als das Gewichtsmittel der Teilchengröße, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972) Seiten 782 bis 796, bestimmt wird (siehe auch W. Mächtle in "Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science", S. E. Harding et al (Hrsg.), Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992, S. 147-175). Die Ultrazentrifugemessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviele Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder unter einer bestimmten Größe haben. In ähnlicher Weise kann der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser auch durch dynamische oder quasielastische Lichtstreuung von Laserlicht bestimmt werden (siehe H. Wiese in D. Distler (Hrsg.) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH, Weinheim 1999, S. 40 ff. und dort zit. Literatur). Maßnahmen zur Einstellung der Teilchendichte und des mittleren Teilchendurchmessers wässriger Polymerdispersionen sind dem Fachmann bekannt, z. B. aus N. Dezelic, J. J. Petres, G. Dezelic, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 1970, 242, S. 1142-1150. Sie kann sowohl durch die Menge an oberflächenaktiven Substanzen als auch durch Einsatz von Saatpolymeren, sog. Saatlatices, gesteuert werden, wobei hohe Emulgatorkonzentrationen und/oder hohe Konzentration an Saatchpolymeren in der Regel geringe Teilchendurchmesser bewirken.

[0035] In der Regel erweist es sich als vorteilhaft, die Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines oder mehrerer sehr feinteiliger Polymere in Form wässriger Latices (sog. Saatlatices) durchzuführen. Vorzugsweise setzt man 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 3 Gew.-% wenigstens eines Saatlatices (Feststoffgehalt des Saatlatices, bezogen auf Gesamtmonomermenge) ein. Der Saatlatices kann teilweise oder vollständig mit den Monomeren der Polymerisationsreaktion zugeführt werden. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Verfahren mit vorgelegtem Saatlatices (Vorlagensaatch). Der Latex weist in der Regel eine gewichtsmittlere Teilchengröße von 10 bis 200 nm, vorzugsweise 20 bis 100 nm und insbesondere 20 bis 50 nm auf. Seine konstituierenden Monomere sind beispielsweise Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und Mischungen davon, wobei der Saatlatices in untergeordnetem Maße auch ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, z. B. Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Amide, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerisateilchen im Saatlatices, einpolymerisiert enthalten kann.

[0036] Bei Einsatz eines Saatlatices wird man häufig so vorgehen, dass man den Saatlatices teilweise oder vollständig, vorzugsweise zu wenigstens 80%, im Polymerisationsgefäß vorlegt, einen Teil des Initiators, vorzugsweise in den oben angegebenen Anteilen, und gegebenenfalls einen Teil der zu polymerisierenden Monomere zugebt und auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erwärmt. Selbstverständlich kann das Einbringen des Initiators und des Saatlatices auch in umgekehrter Reihenfolge erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der Monomere erst unter Polymerisationsbedingungen. Üblicherweise enthält die Vorlage neben dem Initiator und dem Saatlatices noch Wasser und gegebenenfalls einen Teil der oberflächenaktiven Verbindungen.

[0037] In der Regel wird man einen pH-Wert von 9 während der Polymerisation nicht überschreiten. Die Kontrolle des pH-Wertes erfolgt in einfacher Weise durch Zugabe eines Neutralisationsmittels im Verlauf der Polymerisationsreaktion.

Geeignet sind z. B. Basen wie Alkalihydroxid, -carbonat oder -hydrogencarbonat, wenn der pH-Wert während der Polymerisation ansteigt. Dies ist beispielsweise bei Verwendung von Peroxodisulfaten als Polymerisationsinitiatoren der Fall. [0038] Im Anschluss an die Polymerisationsreaktion erfolgt häufig noch eine Nachpolymerisation zur Verringerung der nicht umgesetzten Monomere in der Dispersion (sog. Restmonomere). Diese Nachpolymerisation wird häufig auch als chemische Desodorierung bezeichnet. Die chemische Desodorierung erfolgt in der Regel durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z. B. in der DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 sowie in der DE-A 44 35 422 aufgeführt sind. Bevorzugt wird die Nachpolymerisation mit einem Redoxinitiatorsystem aus wenigstens einem organischen Peroxid und einem Reduktionsmittel, vorzugsweise einem anorganischen Sulfid oder dem Salz einer  $\alpha$ -Hydroxysulfon bzw. -sulfinsäure (Hydrogensulfataddukt an Carbonylverbindung) durchgeführt. Die Mengen an Initiator für die Nachpolymerisation liegen in der Regel im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 3 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die insgesamt polymerisierten Monomere. Bei Initiatorsystemen aus mehreren Komponenten, z. B. den Redoxinitiatorsystemen, beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge dieser Komponenten. Die chemische Desodorierung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 100 W und insbesondere im Bereich von 70 bis 95°C durchgeführt. Die für die chemische Desodorierung verwendete Initiatormenge kann in einer Portion oder über einen längeren Zeitraum kontinuierlich mit konstanter oder veränderlicher, z. B. zunehmender Zulauftrate der Dispersion zugegeben werden. Die Zeitdauer der Zugabe liegt dann in der Regel im Bereich von 10 min bis 5 h und insbesondere im Bereich von 30 min bis 4 h. Die Gesamtdauer der chemischen Nachpolymerisation liegt in der Regel im Bereich von 15 min bis 5 h und vorzugsweise im Bereich von 30 min bis 4 h.

[0039] Die Herstellung wässriger Styrol-Butadien-Copolymerdispersionen unter Verwendung von Terpinolen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren liefert Dispersionen mit einem deutlich geringeren Anteil an Restmonomeren als die Verfahren des Standes der Technik zur Herstellung vergleichbarer Dispersionen. Nach der üblicherweise durchgeführten chemischen Desodorierung können Dispersionen erhalten werden, deren Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen deutlich unterhalb 10000 ppm, vorzugsweise unterhalb 3000 ppm, insbesondere unterhalb 2500 ppm, und speziell unterhalb 2000 ppm liegt.

[0040] Selbstverständlich kann man den Gehalt flüchtiger, organischer Bestandteile nach bekannten Verfahren noch weiter verringern. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas, oder durch Adsorption, (siehe R. Racz, Macromol. Symp. 155, 2000, S. 171-180) erreicht werden. Vorzugsweise wird man zunächst im Anschluss an die Polymerisationsreaktion eine chemische Desodorierung und anschließend eine physikalische Desodorierung durchführen. Beide Maßnahmen können auch gleichzeitig durchgeführt werden.

[0041] Hinsichtlich der Monomere M3 bestehen im erfindungsgemäßen Verfahren grundsätzlich keine Beschränkungen. Vielmehr richten sich Art und Menge der Monomere M3 in erster Linie nach dem gewünschten Einsatzzweck. Beispiele für geeignete Monomere M3 sind:

- monoethylenisch ungesättigte Monomere mit Säuregruppe wie Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Acrylamidoglykolsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und die Halbesten der Maleinsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure, und ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren, z. B. Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolphosphonsäure und 2-Acrylamido-2-Methylpropanphosphonsäure und ihre wasserlöslichen Salze, beispielsweise ihre Alkalimetallsalze, vorzugsweise Acrylsäure und Methacrylsäure. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.-%, enthalten sein;
- Amide monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylamid und Methacrylamid, sowie die N-(Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amide, vorzugsweise die N-Methylolamide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.-%, enthalten sein;
- Hydroxyalkylester monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere Hydroxyethyl-, und Hydroxypropyl- und Hydroxybutylester, z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, enthalten sein;
- ethylenisch ungesättigten Nitrilen mit vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen wie Acrylnitril und Methacrylnitril. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 30 Gew.-%, z. B. 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, enthalten sein;
- reaktive Monomere: Zu den reaktiven Monomeren zählen solche, die eine zur Vernetzung geeignete reaktive Funktionalität aufweisen. Hierzu zählen neben den vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ihren N-Alkylolamiden und Hydroxyalkylestern Monomere, die eine Carbonylgruppe oder eine Epoxygruppe aufweisen, beispielsweise N-Diacetonacrylamid, N-Diacetonmethacrylamid, Acetylacetoxyethylacrylat und Acetylacetoxyethylmethacrylat, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, z. B. 0,5 bis 10 Gew.-% enthalten sein
- und vernetzende Monomere: Zu den vernetzenden Monomeren zählen solche, die wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z. B. die Di- und Triacrylate bzw. -methacrylate von di- und trifunktionellen Alkoholen, z. B. Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Butandiolacrylat, Hexandiolacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-%, z. B. 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, enthalten sein. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Monomere M kein vernetzendes Monomer einpolymerisiert.

[0042] Bevorzugte Monomere (Monomere M3') sind die monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, ihre Amide, ihre Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester, ihre N-(Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amide sowie die vorgenannten ethylenisch ungesättigten Nitrile. Besonders bevorzugte Comonomere sind die monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Itakonsäure.

[0043] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die zu polymerisierende Mischung der Monomere M

- 55 bis 70 Gew.-% Styrol,
- 29 bis 44 Gew.-% Butadien und
- 1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Monomers M3, vorzugsweise wenigstens eines Monomers M3' und insbesondere einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure.

[0044] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens ist ein Teil des Styrols, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, durch Acrylnitril und/oder Methacrylnitril ersetzt. In dieser bevorzugten Ausführungsform enthält die zu polymerisierende Mischung z. B.

- 30 bis 65 Gew.-% Styrol,
- 29 bis 44 Gew.-% Butadien,
- 5 bis 25 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und
- 1 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure.

[0045] Im Hinblick auf die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate als Bindemittel in Beschichtungsmassen, z. B. in Papierstreichfarben oder in Anstrichmitteln, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das aus der Polymerisation resultierende Polymerisat eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -20 bis +50°C und vorzugsweise im Bereich von 0 bis 30°C aufweist. Als Glasübergangstemperatur gilt hier die sogenannte mid-point-Temperatur, die nach ASTM 3418-82 mittels DSC bestimmt werden kann.

[0046] Die Glasübergangstemperatur kann über die eingesetzte Monomermischung M in bekannter Weise gesteuert werden.

[0047] Nach Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

wobei  $X^1, X^2, \dots, X^n$  die Massenbrüche 1, 2, ..., n und  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z. B. aus Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 3<sup>rd</sup> ed., J. Wiley, New York 1989 bekannt. Polystyrol besitzt danach eine  $T_g$  von 380 K und Polybutadien eine  $T_g$  von 171 K bzw. 166 K.

[0048] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

[0049] Die Bestimmung der Teilchengröße des Polymerisats erfolgte durch Lichtstreuung nach ISO 13321 mit einem Malvern-Autosizer 2C an 0,01 gew.-%igen Proben. Die Lichtdurchlässigkeit wurde an 0,01 gew.-%igen Proben bei einer Küvettenlänge von 2,5 cm gegen reines Wasser als Referenz bestimmt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgte mittels DSC nach der mid-point-Methode.

[0050] Die Bestimmung restflüchtiger Anteile erfolgte durch gaschromatographische Analyse.

#### Beispiel 1

[0051] In einem Polymerisationsgefäß legte man 360 g Wasser, 91 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat (Polystyrol-latex,  $d_{50}$  30 nm) sowie 10% der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärmte auf 95°C.

[0052] Dann gab man über zwei getrennte Zulaufe zeitgleich beginnend innerhalb 2,5 h die Restmenge der Monomeremulsion und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf 90°C, gab dann innerhalb 2 h zeitgleich beginnend eine wässrige Lösung von 8,5 g tert.-Butylhydroperoxid in 90 g Wasser sowie eine Lösung von 3,9 g Aceton und 15,7 g einer 40 gew.-%igen, wässrigen Natriumdisulfit-Lösung in 84 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur zu. Anschließend gab man 24,6 g einer 25 gew.-% Natronlauge zu und kühlte auf Raumtemperatur ab.

#### Zulauf 1

540,0 g entionisiertes Wasser  
 33,6 g Emulgatorlösung  
 4,7 g Terpinolen (95 gew.-%ig)  
 950,0 g Styrol  
 495,0 g Butadien  
 45,0 g Acrylsäure  
 12,0 g 25 gew.-%ige wässrige Natronlauge



# DE 101 48 497 A 1

## Zulauf 2

15,0 g Natriumperoxodisulfat in 230 g Wasser

- 5 [0053] Emulgatorlösung: Mischung aus 3 Gew.-Teilen einer wässrigen 45 gew.-%igen Lösung des Natriumsalzes des disulfonierten Monododecyldiphenylethers (DOWFAX 2A1, Dow Chemical) und 7 Gew.-Teilen einer wässrigen, 15 gew.-%igen Natriumdodecylsulfat-Lösung

[0054] Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 52 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 73%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 122 nm. Der pH-Wert lag bei 6,3, und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 27°C.

10

## Beispiel 2

[0055] In einem Polymerisationsgefäß legte man 360 g Wasser, 91 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat (Polystyrol-latex,  $d_{50}$  30 nm) sowie 10% der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärmte auf 95°C.

- 15 [0056] Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb 2,5 h die Restmenge der Monomeremulsion und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß. 2 h nach Beginn von Zulauf 1 gab man innerhalb von 5 min 30 g Butadien in das Reaktionsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf 9000, gab dann innerhalb 2 h zeitgleich beginnend eine wässrige Lösung von 8,5 g tert.-Butylhydroperoxid in 90 g Wasser sowie eine Lösung von 3,9 g Aceton und 15,7 g einer 40 gew.-%igen, wässrigen Natriumdisulfat-Lösung in 84 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur zu. Anschließend gab man 17 g einer 25 gew.-% Natronlauge zu und kühlte auf Raumtemperatur ab.

## Zulauf 1

- 25 540,0 g entionisiertes Wasser  
36,6 g Emulgatorlösung  
5,0 g Terpinolen (90 gew.-%ig)  
1 950,0 g Styrol  
495,0 g Butadien  
30 45,0 g Acrylsäure  
12,0 g 25 gew.-%ige wässrige Natronlauge

## Zulauf 2

- 35 15 g Natriumperoxodisulfat in 250 g Wasser

[0057] Emulgatorlösung: Mischung aus 4 Gew.-Teilen einer wässrigen 45 gew.-%igen Lösung des Natriumsalzes des disulfonierten Monododecyldiphenylethers (DOWFAX 2A1, Dow Chemical) und 6 Gew.-Teilen einer wässrigen, 15 gew.-%igen Natriumdodecylsulfat-Lösung

- 40 [0058] Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 50 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 72%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 121 nm. Der pH-Wert lag bei 5,8, und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 26°C.

## Beispiel 3

- 45 [0059] Auf die in Beispiel 1 angegebene Weise wurde unter ansonsten identischen Bedingungen die folgende Monomeremulsion (Zulauf 1) polymerisiert.

## Zulauf 1

- 50 540,0 g entionisiertes Wasser  
36,6 g Emulgatorlösung (siehe Beispiel 2)  
4,2 g Terpinolen (90 gew.-%ig)  
950,0 g Styrol  
495,0 g Butadien  
55 45,0 g Acrylsäure  
12,0 g 25 gew.-%ige wässrige Natronlauge

- 60 [0060] Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 56 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 73%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 116 nm. Der pH-Wert lag bei 5,6, und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 27°C.

## Beispiel 4

- 65 [0061] Auf die in Beispiel 2 angegebene Weise wurde unter ansonsten identischen Bedingungen die folgende Monomeremulsion (Zulauf 1) polymerisiert:



## Zulauf 1

540,0 g entionisiertes Wasser  
 36,6 g Emulgatorlösung (wie in Beispiel 2)  
 4,2 g Terpinolen (90 gew.-%ig) 5  
 950,0 g Styrol  
 495,0 g Butadien  
 45,0 g Acrylsäure  
 12,0 g 25 gew.-%ige wässrige Natronlauge 10

[0062] Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 52 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 70%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 126 nm. Der pH-Wert lag bei 5,6, und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 28°C.

## Beispiel 5 15

[0063] In einem Polymerisationsgefäß legte man 330 g Wasser, 180 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat (Polystyrol-latex,  $d_{50}$  30 nm) sowie 10% der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärmte auf 90°C.

[0064] Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb 3 h die Restmenge der Monomere-mulsion und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß. Nach 20  
 Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf 85 W, gab dann innerhalb 2 h zeitgleich beginnend eine wässrige Lösung von 8,5 g tert.-Butylhydroperoxid in 90 g Wasser sowie eine Lösung von 3,9 g Aceton und 15,7 g einer 40 gew.-%igen, wässrigen Natriumdisulfit-Lösung in 84 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur zu. Anschließend gab man 24,6 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge zu und kühlte auf Raumtemperatur ab. 25

## Zulauf 1

540,0 g entionisiertes Wasser  
 36,6 g Emulgatorlösung (siehe Beispiel 1)  
 5,0 g Terpinolen (90 gew.-%ig) 30  
 800,0 g Styrol  
 640,0 g Butadien  
 45,0 g Acrylsäure  
 12,0 g 25 gew.-%ige, wässrige Natronlauge 35

## Zulauf 2

15 g Natriumperoxodisulfat in 210 g Wasser

[0065] Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 52 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 83%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 107 nm. Der pH-Wert lag bei 5,7, und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 6°C. 40

## Beispiel 6

[0066] Man verfuhr wie in Beispiel 5, jedoch gab man Monomerzulauf 1 innerhalb von 2,5 h in den Polymerisations-reaktor. 45

[0067] Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 52 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 83%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 107 nm. Der pH-Wert lag bei 5,7, und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 6°C. 50

## Beispiel 7

[0068] In einem Polymerisationsgefäß legte man 360 g Wasser, 91 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat (Polystyrol-latex,  $d_{50}$  30 nm), 3,2 g Terpinolen sowie 10% der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärmte auf 90°C.

[0069] Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb 2,5 h die Restmenge der Monome-remulsion und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß. 2 h nach Zulaufbeginn gab man zusätzlich 30 g Butadien innerhalb von 5 min in das Reaktionsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf 85°C, gab dann innerhalb 2 h zeitgleich beginnend eine wässrige Lösung von 8,5 g tert.-Butylhydroperoxid in 90 g Wasser sowie eine Lösung von 3,9 g Aceton und 15,7 g einer 40 gew.-%igen, wässrigen Na-triumdisulfit-Lösung in 84 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur zu. Anschließend gab man 24,6 g einer 25 gew.-% Natronlauge zu und kühlte auf Raumtemperatur ab. 55  
 60

## Zulauf 1

540,0 g entionisiertes Wasser 65  
 36,6 g Emulgatorlösung (siehe Beispiel 1)  
 800,0 g Styrol  
 615,0 g Butadien

# DE 101 48 497 A 1

45,0 g Acrylsäure  
12,0 g 25 gew.-%ige wässrige Natronlauge

## Zulauf 2

- 5 15 g Natriumperoxodisulfat in 210 g Wasser  
[0070] Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 50 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 73%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 123 nm. Der pH-Wert lag bei 5,5, und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 7°C.

10

## Vergleichsbeispiel VB 1

- [0071] In einem Polymerisationsgefäß legte man 330 g Wasser, 180 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat (Polystyrol-latex,  $d_{50}$  30 nm) sowie 10% der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärmte auf 85 W.  
15 [0072] Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb 6 h die Restmenge der Monomere-mulsion und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf 70°C, gab dann innerhalb 2 h zeitgleich beginnend eine wässrige Lösung von 8,5 g tert.-Butylhydroperoxid in 90 g Wasser sowie eine Lösung von 3,9 g Aceton und 15,7 g einer 40 gew.-%igen, wässrigen Natriumdisulfit-Lösung in 84 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur zu. Anschließend gab man  
20 24,6 g einer 25 gew.-% Natronlauge zu und kühlte auf Raumtemperatur ab.

## Zulauf 1

- 540,0 g entionisiertes Wasser  
25 36,6 g Emulgatorlösung (siehe Beispiel 1)  
5,0 g Terpinolen  
800,0 g Styrol  
645,0 g Butadien  
45,0 g Acrylsäure  
30 12,0 g 25 gew.-%ige wässrige Natronlauge

## Zulauf 2

- 15 g Natriumperoxodisulfat in 210 g Wasser  
35 [0073] Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 50 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 82%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 104 nm. Der pH-Wert lag bei 6,3, und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 5°C.

## Vergleichsbeispiel VB 2

- 40 [0074] In einem Polymerisationsgefäß legte man 330 g Wasser, 180 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat (Polystyrol-latex,  $d_{50}$  30 nm) sowie 10% der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärmte auf 85°C.  
[0075] Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb 6 h die Restmenge der Monomere-mulsion und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß. 5,5 h  
45 nach Zulaufbeginn gab man zusätzlich 30 g Butadien innerhalb von 5 min in das Reaktionsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf 85°C, gab dann innerhalb 2 h zeitgleich beginnend eine wässrige Lösung von 8,5 g tert.-Butylhydroperoxid in 90 g Wasser sowie eine Lösung von 3,9 g Aceton und 15,7 g einer 40 gew.-%igen, wässrigen Natriumdisulfit-Lösung in 84 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur zu. Anschließend gab man 24,6 g einer 25 gew.-% Natronlauge zu und kühlte auf Raumtemperatur ab.  
50 [0076] Monomerzulauf, Initiatorzulauf und Emulgatorlösung waren mit denen von Beispiel 5 identisch.  
[0077] Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 49,9 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 80,3%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 106 nm. Der pH-Wert lag bei 5,9, und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 600.

55

## Vergleichsbeispiel VB 3

- [0078] In einem Polymerisationsgefäß legte man 330 g Wasser, 180 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat (Polystyrol-latex,  $d_{50}$  30 nm), 5,0 g Terpinolen (90 gew.-%ig) sowie 10% der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärmte auf 85°C.  
60 [0079] Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb 6 h die Restmenge der Monomere-mulsion und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf 70°C, gab dann innerhalb 2 h zeitgleich beginnend eine wässrige Lösung von 8,5 g tert.-Butylhydroperoxid in 90 g Wasser sowie eine Lösung von 3,9 g Aceton und 15,7 g einer 40 gew.-%igen, wässrigen Natriumdisulfit-Lösung in 84 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur zu. Anschließend gab man  
65 24,6 g einer 25 gew.-% Natronlauge zu und kühlte auf Raumtemperatur ab.

## Zulauf 1

540,0 g entionisiertes Wasser

36,6 g Emulgatorlösung (siehe Beispiel 1)  
 800,0 g Styrol  
 640,0 g Butadien  
 45,0 g Acrylsäure  
 12,0 g 25 gew.-%ige, wässrige Natronlauge

## Zulauf 2

15 g Natriumperoxodisulfat in 210 g Wasser

[0080] Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 50,7 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 81,1%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 103 nm. Der pH-Wert lag bei 6,1, und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 5°C.

Tabelle 1

Anteile flüchtiger, organischer Komponenten der erhaltenen Dispersionen vor physikalischer Desodorierung (in ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion)

| Beispiel    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|-------------|------|------|------|------|------|
| Butadien    | 20   | 80   | 50   | 80   | 40   |
| VCH         | 220  | 70   | 180  | 270  | 140  |
| Ethylbenzol | 20   | 10   | 20   | 20   | 40   |
| Styrol      | 2500 | 900  | 1600 | 690  | 2400 |
| PCH         | 40   | 30   | 50   | 30   | 80   |
| Terpinolen  | 440  | 470  | 390  | 400  | 450  |
| $\Sigma$    | 3240 | 1560 | 2290 | 1490 | 3150 |

| Beispiel    | 6    | 7   | VB 1 | VB 2 | VB 3 |
|-------------|------|-----|------|------|------|
| Butadien    | 40   | <10 | 30   | 80   | 40   |
| VCH         | 130  | 70  | 80   | 70   | 60   |
| Ethylbenzol | 20   | 20  | 20   | 20   | 20   |
| Styrol      | 1400 | 330 | 3890 | 2700 | 2900 |
| PCH         | 100  | 40  | 60   | 40   | 50   |
| Terpinolen  | 460  | 170 | 460  | 440  | 260  |
| $\Sigma$    | 1250 | 640 | 4540 | 3350 | 3330 |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Styrol-Butadien-Polymerdispersion durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomermischung M, enthaltend:

- 40 bis 80 Gew.-% Styrol als Monomer M1,
- 20 bis 60 Gew.-% Butadien als Monomer M2 und
- 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Monomere, von Styrol und Butadien verschiedene ethylenisch ungesättigte Comonomere M3,

nach einem Monomerzulaufverfahren in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Monomere, wenigstens eines Kohlenwasserstoffs Kw ausgewählt unter Verbindungen mit 6 bis 20 C-Atomen, die bei Abstraktion eines Wasserstoffatoms ein Pentadienyl- oder ein 1-Phenylallyl-Radikal bilden, und dem  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die zu polymerisierenden Monomere innerhalb von 3 h der Polymerisationsreaktion zuführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man wenigstens 30% des Kohlenwasserstoffs Kw im Polymerisationsgefäß vorlegt und die Restmenge des Kohlenwasserstoffs Kw der Polymerisationsreaktion in ihrem Verlauf zuführt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kohlenwasserstoff Kw ausgewählt ist unter Terpinolen,  $\gamma$ -Terpinen und  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Polymerisationsinitiator ausgewählt ist unter anorganischen und organischen Verbindungen mit einer Peroxid-Gruppe.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Saat-Latex durchführt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einem Zeitpunkt, wenn wenigstens 70% der zu polymerisierenden Monomere der Polymerisationsreaktion zugeführt worden sind, die Konzentration des Butadiens im Monomerzulauf für einen Zeitraum von wenigstens 1% der Gesamtzulaufdauer um wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf Monomere im Zulauf, anhebt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Butadiens im Monomerzulauf in diesem Zeitraum auf wenigstens 50 Gew.-% angehoben wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Monomermischung umfassend Styrol, Butadien und gegebenenfalls Monomere M3 der Polymerisationsreaktion als Monomerzulauf Mz1 zuführt und dann, wenn wenigstens 70% des Monomerzulaufs Mz1 der Polymerisationsreaktion zugeführt worden sind, 0,5 bis 20 Gew.-% Butadien, bezogen auf die Gesamtmenge des insgesamt zu polymerisierenden Butadiens als Zulauf Mz2 parallel zum Monomerzulauf Mz1 der Polymerisationsreaktion zuführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den gesamten Zulauf Mz2 innerhalb eines Zeitintervalls, das 1 bis 20%, der Dauer von Zulauf Mz1 beträgt, zuführt.
10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Styrols im Monomerzulauf zum Zeitpunkt der Beendigung der Monomerzufuhr weniger als 20 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zufuhr des Styrols vor Beendigung der Butadienzufuhr beendet.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die von Styrol und Butadien verschiedenen Monomere M3 ausgewählt sind unter monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, deren Amidinen, deren Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylestern, deren N-(Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amiden und ethylenisch ungesättigten Nitrilen.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zu polymerisierende Monomermischung
  - 55 bis 70 Gew.-% Styrol,
  - 29 bis 44 Gew.-% Butadien und
  - 1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Monomers M3 enthält.
14. Verfahren zur Verringerung restflüchtiger Anteile in wässrigen Styrol-Butadien-Polymerdispersionen, die
  - 40 bis 80 Gew.-% Styrol als Monomer M1,
  - 20 bis 60 Gew.-% Butadien als Monomer M2 und
  - 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Monomere, von Styrol und Butadien verschiedene ethylenisch ungesättigte Comonomere M3,
 einpolymerisiert enthalten, und die nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation der Monomere M1 bis M3 nach einem Monomerzulaufverfahren in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Monomere, wenigstens eines Kohlenwasserstoffs KW gemäß Definition in Anspruch 1, hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, dass man die zu polymerisierenden Monomere innerhalb von 3 h der Polymerisationsreaktion zuführt.